

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009004730 **Image available**

WPI Acc No: 1992-132027/199216

XRAM Acc No: C92-061780

XRPX Acc No: N92-098498

Chemical vapour deposition of uniform high quality diamond - onto temp.
controlled substrate from turbulent mixture of gaseous carbon hydrogen
and possibly oxygen sources

Patent Assignee: US SEC OF NAVY (USNA); US SEC DEPT HEALTH (USSH)

Inventor: SNAIL K A

Number of Countries: 018 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9205110	A	19920402	WO 91US6787	A	19910920	199216 B
AU 9187616	A	19920415	AU 9187616	A	19910920	199230
			WO 91US6787	A	19910920	
US 5174983	A	19921229	US 90587328	A	19900924	199303
EP 552249	A1	19930728	EP 91918683	A	19910920	199330
			WO 91US6787	A	19910920	
JP 6504254	W	19940519	JP 91517892	A	19910920	199424
			WO 91US6787	A	19910920	
EP 552249	A4	19930929	EP 91918683	A	19910000	199527

Priority Applications (No Type Date): US 90587328 A 19900924

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; EP 288306; JP 1164795; US 4191735; US 4859493; US
4958590; EP 324538; GB 2128637; US 3772427

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

WO 9205110	A	E	22		
------------	---	---	----	--	--

Designated States (National): AU CA JP KR

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE

AU 9187616	A			C01B-031/06	Based on patent WO 9205110
------------	---	--	--	-------------	----------------------------

US 5174983	A			16 C01B-031/00	
------------	---	--	--	----------------	--

EP 552249	A1	E	22	C01B-031/06	Based on patent WO 9205110
-----------	----	---	----	-------------	----------------------------

Designated States (Regional): BE DE DK FR GB IT NL SE

JP 6504254	W			C30B-029/04	Based on patent WO 9205110
------------	---	--	--	-------------	----------------------------

Abstract (Basic): WO 9205110 A

Gaseous sources of C and H are brought together in an at least partially turbulent flow, i.e. turbulent or transition zone flow, which is excited whereby diamond is deposited onto a substrate in contact with it. The substrate is independently cooled to maintain it at optimum deposition temp. irrespective of gas temp. Pref. the gas flow in the reactive stream has a Reynolds number of at least 1200, esp. at least 2200.

The gas mixt. may also include an oxidant and be fed to a burner, when diamond deposition is effected at atmospheric pressure.

Alternatively the turbulent mixt. is excited by a DC plasma or RF plasma, also for atmospheric pressure deposition. Turbulence may be

obtd. by interaction of the gas streams, by passing them over rough surfaces or passing them through a wire mesh. The substrate may be a diamond crystal at 300-1200 deg.C. and the C source a hydrocarbon isotopically enriched with ^{12}C . There is independently claimed a synthetic diamond which is essentially transparent and has a Full Width at Half Maximum of less than 3.7cm^{-1} .

ADVANTAGE - Prodn. of uniform high quality deposit over large area.

Dwg.1/10

Title Terms: CHEMICAL; VAPOUR; DEPOSIT; UNIFORM; HIGH; QUALITY; DIAMOND; TEMPERATURE; CONTROL; SUBSTRATE; TURBULENCE; MIXTURE; GAS; CARBON; HYDROGEN; POSSIBILITY; OXYGEN; SOURCE

Derwent Class: E36; L02; L03; M13; S06; X25

International Patent Class (Main): C01B-031/06; C30B-029/04

International Patent Class (Additional): C23C-016/26

File Segment: CPI; EPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-504254

第3部門第1区分

(43) 公表日 平成6年(1994)5月19日

(51) Int. Cl. ³	識別記号	序内整理番号	F I
C 3 0 B 29/04	B	7821-4G	
C 0 1 B 31/06	A	7003-4G	
C 2 3 C 16/26		7325-4K	
C 3 0 B 29/04	H	7821-4G	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 11 頁)

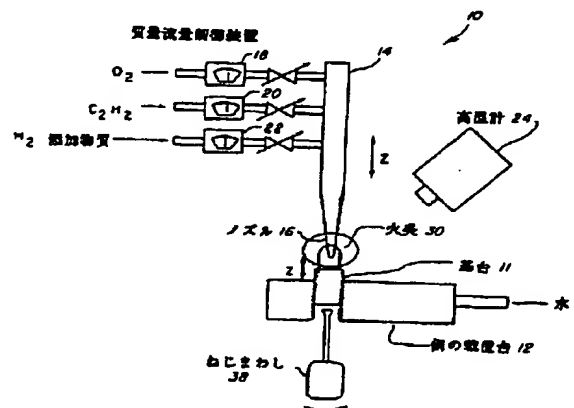
(21) 出願番号 特願平3-517892
 (86) (22) 出願日 平成3年(1991)9月20日
 (85) 翻訳文提出日 平成5年(1993)3月24日
 (86) 国際出願番号 PCT/US91/06787
 (87) 国際公開番号 WO92/05110
 (87) 国際公開日 平成4年(1992)4月2日
 (31) 優先権主張番号 587, 328
 (32) 優先日 1990年9月24日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, S E), AU, CA, JP, KR

(71) 出願人 アメリカ合衆国
 アメリカ合衆国 20375-5000 ワシントン ディーシー ネイヴァル リサーチ ラボラトリー (番地なし)
 (72) 発明者 スネイル, キース エイ.
 アメリカ合衆国 20910 メリーランド州 スシルヴァー スプリング アパートメント #101 ワシントン アヴェニュー 2206
 (74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外1名)

(54) 【発明の名称】 乱流および遷移領域の流れの状態における火災またはプラズマによるダイヤモンドの合成

(57) 【要約】

気体の炭素源と気体の水素源を一緒に流して少なくとも部分的に乱流する混合気を形成することを含むダイヤモンドの合成方法。この少なくとも部分的に乱流する混合気は励起されて少なくとも部分的に乱流する反応性の物質が形成され、この少なくとも部分的に乱流する反応性の物質は反応して析出する物質を形成する。この析出する物質の中に基台が置かれ、この基台はダイヤモンドの成長のための温度に保持され、ダイヤモンドの成長が誘発される。



請求の範囲

1. 気体の炭素源と気体の水素源を一緒に流して、少なくとも部分的に乱流する混合気を形成すること；
少なくとも部分的に乱流する混合気を誘起し、少なくとも部分的に乱流する反応性の物質を形成すること；
反応性の物質を反応させて析出する物質を形成すること；
析出物質の中にダイヤモンドを析出させるための基台を置くこと；および
基台をダイヤモンドの析出のための温度に保持し、それによって基台上へのダイヤモンドの析出を誘起することを含むダイヤモンドを合成するための方法。
2. 請求項1の方法であって、反応性の物質中の気流が少なくとも約1200のレイノルズ数を持つ方法。
3. 請求項1の方法であって、反応性の物質中の気流が少なくとも約2200のレイノルズ数を持つ方法。
4. 請求項1の方法であって、さらに炭素源および水素源と共に酸化物質を流し少なくとも部分的に乱流する混合気を形成すること、および反応性の物質がバーナー内に少なくとも部分的に乱流する混合気を流すことにより形成される少なくとも部分的に乱流する燃焼火炎を含む方法。
5. 請求項4の方法であって、少なくとも部分的に乱流

物質を形成するために、高周波のプラズマジェットにより誘起される方法。

12. 請求項11の方法であって、炭素源および水素源が気流内で少なくとも部分的に乱流する混合気になり、この少なくとも部分的に乱流する混合気が炭素源および水素源の流れを相互作用させ乱流を発生させるように配向することにより形成される方法。
13. 請求項11の方法であって、炭素源および水素源が気流内で少なくとも部分的に乱流する混合気になり、この気流が粗らされた表面を通ることにより少なくとも部分的に乱流する混合気内で乱流を生じさせる方法。
14. 請求項11の方法であって、炭素源および水素源が気流内で少なくとも部分的に乱流する混合気になり、この気流が金網を通ることにより少なくとも部分的に乱流する混合気の乱流を発生させる方法。
15. 請求項1の方法であって、少なくとも部分的に乱流する混合気が、少なくとも部分的に乱流する反応性の物質を形成するために、直流のプラズマジェットにより誘起される方法。
16. 請求項15の方法であって、炭素源および水素源が気流内で少なくとも部分的に乱流する混合気になり、この少なくとも部分的に乱流する混合気が流れを相互作用させ乱流を発生させるように配向することにより形成される方法。
17. 請求項15の方法であって、炭素源および水素源

する燃焼火炎が、基台のところに約1から約10mmの厚さの境界層を持つ方法。

6. 請求項4の方法であって、少なくとも部分的に乱流する燃焼火炎が、拡散炎であり、バーナーの表面における炭素源と酸化物質の混合により制御される方法。
 7. 請求項4の方法であって、少なくとも部分的に乱流する燃焼火炎が、微小管バーナー、フリット栓バーナーおよび多孔栓バーナーからなるグループから選択された平坦炎バーナーによって生成される方法。
 8. 請求項4の方法であって、炭素源および酸化物質が複数の相互作用する気流内で少なくとも部分的に乱流する混合気になり、この少なくとも部分的に乱流する混合気が気流を互いに向きづけることによって形成される方法。
 9. 請求項4の方法であって、炭素源および酸化物質が供給されて気流内で少なくとも部分的に乱流する混合気になり、この気流が粗らされた表面を通ることにより少なくとも部分的に乱流する燃焼火炎内の乱流を生じさせる方法。
 10. 請求項4の方法であって、炭素源材料および酸化物質が混合されて単一の混合気流が形成され、この混合気流を金網を通過させることによりこの少なくとも部分的に乱流する混合気が形成される方法。
 11. 請求項1の方法であって、少なくとも部分的に乱流する混合気が、少なくとも部分的に乱流する反応性の
- が気流内で少なくとも部分的に乱流する混合気になり、この気流が粗らされた表面を通ることにより少なくとも部分的に乱流する混合気内で乱流を生じさせる方法。
18. 請求項15の方法であって、炭素源および水素源が少なくとも部分的に乱流する混合気の気流にされ、この気流が金網を通ることにより少なくとも部分的に乱流する混合気の乱流を発生させる方法。
 19. 請求項1の方法であって、基台がダイヤモンドの結晶を含み、この基台が約300°Cと1700°Cの間の温度に保持される方法。
 20. 請求項19の方法であって、炭素源が同位元素¹³Cの割合を高めた炭化水素である方法。
 21. 請求項1の方法であって、基台がダイヤモンドの表面が水素で終ったままに保たれる温度に保持される方法。
 22. 請求項1の方法であって、反応物質の圧力が大気圧よりも低い方法。
 23. 請求項1により製造されたダイヤモンド。
 24. 請求項4により製造されたダイヤモンド。
 25. 請求項11により製造されたダイヤモンド。
 26. 請求項15により製造されたダイヤモンド。
 27. 請求項19により製造されたダイヤモンド。
 28. 本質的に透明でありFWHMが3.7よりも小さい合成ダイヤモンド。

明細書

乱流および遷移領域の流れの状態における 水素またはプラズマによるダイヤモンドの合成

発明の背景

発明の分野

この発明は、基台上に高品質のダイヤモンドを化学気相成長させるための方法およびそれにより製造されたダイヤモンドに関する。

先行技術の説明

H₂を混合した炭化水素の気体を用いる、化学気相成長(CVD)による低圧(1-100 Torr)でのダイヤモンドの合成は、ここ20年の間にますます増大する興味と研究の対象となってきた(例えば、J. C. AngusおよびC. C. Hayman, Science, 241, (1988) 913参照)。近年、この工程に酸素を含む気体を添加すると、1 μ m/hの最高成長速度が1桁大きくなることが見い出された(Y. HiroseおよびY. Terasawa, Japan J. Appl. Phys., 2, (1986) L519, およびJ. A. Mucha, D. L. FlammおよびD. E. Ibbotson, Program and Book of Abstracts, SD10/1st-ONR Diamond Tech

nology Initiative Symposium, 13-14 July, 1988, Crystal City, VAを参照)。さらにCVD工程にたいして高圧、高流量で流れるプラズマジェットを加えると、180 μ m/hまでの成長速度が得られた(N. Koshino, K. Kurihara, M. KawaradaおよびK. Sasaki, Extended Book of Abstract, MRS Conference on Diamond and Diamond-like Materials Synthesis, Reno, Nevada, April 1988, p. 434, およびさらに最近のOhtake等による980 μ m/h, "Diamond Film Preparation by Arc Discharge Plasma Jet Chemical Vapor Deposition in the Methane Atmosphere", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 137, No. 2, February 1990)。HiroseとKondoは、酸素-アセチレン炎を用いた、100 μ m/hに近づく成長速度による、ダイヤモンドの多結晶膜の成長を報告した(Y. HiroseおよびN. Kondo, Program and Book of Abstracts, Japan

Applied Physics 1988 Spring Meeting, March 29, 1988参照)。それ以来、HiroseとMitsuzumiは、アセチレン、エチレン、メタン、プロパン、メタノールおよびエタノールの気体を水素または酸素と混合して空気中で燃やすことによるダイヤモンドの成長を報告している(Y. HiroseおよびM. Mitsuzumi, New Diamond 4, 34

(1988)参照)。成長は、酸素-アセチレン炎の中に置かれたSi、SiC、Al₂O₃、W、WCおよびMoの基台の上で行われ、200 μ m/hの粒成長速度が報告されている。それに続いて、Hansen等("Diamond and non-diamond carbon synthesis in an oxygen-acetylene flame", Thin Solid Film, June 1990に受理され掲載されたもので、その全内容は参照によりこの明細書に組み込まれている)は、酸素-アセチレン炎中のダイヤモンドの成長に対する、基台の位置、気体の流量、および基台の温度の効果を研究し、Si(100)、Si(111)、BN、Mo(100)、Nb(100)、TiC(100)、TaおよびCu上での成長を観察した。Carrington等(Materials Letters, Vol. 7, No. 7, 8, December 1988, 289-292ページ、

その全内容は参照によりこの明細書に組み込まれている)は、酸素-エチレン炎中でのSi(100)上の成長を報告した。さらに最近、Hirose等(ECS Proc. Vol. 89-12, p. 80, May 7-12, その全内容は参照によりこの明細書に組み込まれている)は、500から700°Cの基台の温度における火炎中での高品質のダイヤモンド結晶の成長に関して報告した。これらの結晶の品質は、光学顕微鏡で見たときの透明度と、ラマン散乱スペクトルおよびX線散乱スペクトルにより決定された。

これらの進展にもかかわらず、この分野には、より均質性が高くより高品質のダイヤモンドを製造する方法にたいする要求が存在する。

発明の要旨

したがって、本発明の1つの目的は、制御された条件のもとで、大きな面積にわたって均質に、高品質のダイヤモンドの結晶を合成することである。

本発明のこの目的およびその他の目的は、気体の炭素源と気体の水素源を一層に流して乱流混合気を形成することを含むダイヤモンドの合成方法により達成される。この乱流混合気は、析出する物質を形成するために反応させられる、乱流する反応性の物質を形成すべく励起される。この析出する物質の中に基台が置かれ、基台はダイヤモンドの成長のための温度に保持される。それによって基台上でダイヤモンドの成長が誘発される。

本発明の他の特徴と利点は、以下の本発明の好ましい実施例の詳細な説明から明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

図1は、本発明による合成方法を実施するための、燃焼火炎成長装置の説明図である。

図1Aは、図1の円内の領域の詳細図である。

図2は、燃焼領域、乱流領域、逆火、吹き飛びを含む、トーチバーナーの代表的な動作領域とそれらの限界を示す。

図3は、本発明の合成方法により成長された膜のラマンスペクトルを示す。

図4は、700-1200°Cの基台温度で、予め混合された炭素-アセチレン炎中で成長されたダイヤモンドのラマンスペクトルを示す。

図5は、天然のIb型のダイヤモンドのラマンスペクトルを示す。

図6は、天然のIIa型のダイヤモンドのラマンスペクトルを示す。

図7は、本発明の合成方法を実施するための高周波プラズマジェット成長装置の説明図である。

図8は、本発明の合成方法を実施するための直流電流プラズマジェット装置の説明図である。

図9は、本発明の乱焼火炎中で成長されたダイヤモンドの光学顕微鏡写真である。

図10は、本発明にしたがって炭素-アセチレン炎中

で成長された研削されていないダイヤモンド膜のUV、可視、NIRにたいする半球透過率を示す。

好ましい実施例の詳細な説明

ダイヤモンドの化学気相成長において使用し得るであろう炭素源には、次の化合物がある。ただしそれらに限定されるわけではない。これらの化合物はまた水素源としても使用できる。

飽和炭化水素：メタン、エタン、プロパン、ブタン、その他

不飽和炭化水素：エチレン、プロピレン、ブチレン、アセチレン、その他

芳香族炭化水素：ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、その他

CHO 化合物：メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エーテル基を含む化合物などのアルコール

ケトン基を含む化合物：アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、2,4-ペンタンジオン、および1'-ブチロナフテン

エステル：酢酸メチル、酢酸エチルおよび酢酸イソアミル

ケテン基を含む化合物：ジメチルケテンおよびフェニルケテン

アセチル基を含む化合物：酢酸、無水酢酸、アセトフェノンおよびピアセチル

アルデヒド基を含む化合物：ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびプロピオンアルデヒド

メチレン基を含む化合物：ケテンおよびジアゾメタン

メチル基を含む化合物：トリブチルペルオキシド（過酸化トリブチル）、メチルヒドロペルオキシドおよび過酢酸

上に挙げた化合物は、単独で使用することもできるし、2以上の組合せで使用することもできる。さらに、上に挙げた炭素源と水素源は同一の気体であるが、乱流混合気体の状態の別々の炭素源および水素源を使用することができる。またアルゴン、ネオンなどのような希釈媒体を使用してもよい。

本発明の実施においては、上記の炭素および水素源にたいして、いろいろな種類の化学気相成長(CVD)技術を利用できる。このような技術には、燃焼火炎成長、高周波(RF)プラズマジェット成長および直流(DC)プラズマジェット成長などがある。燃焼火炎成長にたいしては、アセチレンのような炭素源が、高温で燃焼するので、好ましい。しかしながら、燃焼火炎成長を乱流混合気体を助起するためのマイクロ波キャビティまたはRFコイルと組み合わせる使用するとき、より低い温度で燃焼する炭素および水素源を使用できる。

非常によく熱を伝える大きなダイヤモンドの単晶を成長させるためには、好ましい炭素源は、同位元素¹³C

の割合を高めたメタン、アセチレン、その他の炭化水素である。これらの物質は、特に高純度のダイヤモンドを生じる。

乱流または部分乱流燃焼火炎技術を用いてダイヤモンドを合成するための装置は、代表的には、市販の炭素-アセチレンろう付けトーチ(吹管)、質量流量制御システム、炭素およびアセチレンの供給源、基台(例えば、Si、Mo、TiC、ダイヤモンド、その他)、基台の温度を制御するための装置、および基台の温度を測定するための熱電対または高温計を含む。これらの構成要素を組み立てた1つの代表的な装置10が、図1に模式的に示されている。

装置10において、基台11は、水で冷却された銅の長方形の台12に支持されている。炭素-アセチレン溶接トーチ14には、ダイヤモンドを成長させるために、ろう付けまたは切断ノズル(噴射口)16が装着されている。サイズ#4の火口を持つ溶接トーチが適する。質量流量制御装置18、20、22は、各気体の流量と割合を調節するために使用される。溶接器の等価的な高純度のアセチレンと99.9%の純度の炭素が、供給源の気体として好ましい。アセチレンからアセトンを除くために、活性炭炭のトラップ(捕集器)または他の適宜な装置を使用してもよい。トーチ14は、正確で反復可能な位置決めができるように、XYZ移動台に支持するのが好ましい。800°Cから1200°Cまで炭

化する基台の温度 T を監視するために、2色の近赤外高温計24を使用する。この高温計は、管炉内で1000°Cまで加熱されるSi基台に取り付けられたクロメル/アルメル熱電対を用いて校正できる。温度測定装置すなわち高温計24は、火炎からの放射にたいして反応すべきではない。基台11の温度は、銅の台12への基台11の挿入度を変化させるために使用してもよいねじまわし38を回すことにより、調整できる。

図1Aには、定常状態の酸素-アセチレン炎30が、図解されている。3つの領域: O₂-C₂H₂の火炎前面によって囲まれた内部円錐32と、不完全燃焼領域すなわち過剰なC₂H₂がO₂と燃焼するC₂H₂の羽毛状部34であって、拡散して周囲の空気により火炎になる領域(羽毛状部の大きさは気体の流量に依って変化する、トーチをC₂H₂が多い状態で燃焼させているときにだけ現れる)と、内部円錐で生成されたCOとH₂が燃焼してCO₂とH₂Oを生成する外殻36が示されている。内部円錐32における火炎の温度は、O₂とC₂H₂の気体の流量の比 R によって、 $R=1.5$ のときの火炎の3182°Cから $R=0.8$ のときの火炎の2860°Cまで変化する。

本発明の方法においては、トーチは層流モードでなく乱流モードで燃焼させる。トーチバーナーの異なる動作モードを図2に示す。層流と乱流の状態は、1200-2000に等しいレイノルズ数で決まる曲線により分け

られる。これらの状態は、上側が吹き飛び限界によって制限され、下側が逆火限界によって制限されている。層流から乱流への移行は、通常、約2200のレイノルズ数(Re)にたいして起きる(R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", p. 153-156, John Wiley, 1960参照)。本発明の目的のためには、レイノルズ数は、次のように定義される。

$$Re = \langle v \rangle \rho d / \mu$$

ここで $\langle v \rangle$ は平均速度、 ρ は密度、 d はトーチの管の直径、 μ は粘度である。 $Re < 1200$ にたいしては、流れは常に層流である。 $1200 < Re < 2200$ の遷移領域においては、小さな不規則な流れの乱れは消滅する傾向をもつが、流れはより大きな乱れにたいして不安定である。そのため、この遷移領域においては、層流から乱流への急激な移行が起こり得る。

層流炎では、火炎前面は細くかつ円錐または約錐形であるのにたいして、火炎が乱流になったときは、火炎前面の中央部は不鮮明であるが、しかし安定している。この現象は一般に、炎のレイノルズ数 Re が2200に近いときに発生する。乱れが大きくなるにつれて、その中で1次燃焼が起きる容積の全体は非常に太くかつ形が不

鮮明になる。この領域は"火炎ブラシ"と呼ばれる。

基台の温度はいろいろな方法で制御することができる。例えば、基台をヒートシンクに圧接して、基台または基台が支持されている装置の底面に冷たい気体を流す。1つの好ましい実施例では、温度を制御するために、基台をねじを切った棒状に加工し、その棒を水で冷却される金属の台に挿入する方法を用いる。ねじを切った棒は代表的にはMoで作られ、棒の表面に被膜(例えば、Si、TiC、Taなど)を形成することもできるし、他の物質(例えば、ダイヤモンド、BNなど)をMoにろう付けまたははりつけることもできる。

燃焼火炎成長では、混合気内の乱流は、拡散、すなわち燃料と酸化物質、通常は酸素、の予混合を防ぎ、これらの炎の成分がバーナーの表面に到達したときにはじめてそれらを混合する表面混合火炎技術を用いて発生させることができる。

混合気内の乱流はまた、十分に大きなレイノルズ数で燃焼される平坦炎バーナーを用いて発生させることもできる。平坦炎バーナーには、微小管バーナー、フリット栓バーナー、多孔栓バーナー、その他のバーナーが含まれる。平坦炎バーナー上の乱流火炎を安定化するには、同軸の覆包火炎が必要であるかもしれない。覆包気体の供給システムはまた、大気中での成長過程から窒素および酸素を排除するためにも使用できる。

燃焼火炎成長以外のCVD技術においても、混合気体

を乱流にすることができる。そのような技術の幾つかは、高周波(RF)プラズマジェットまたは直流(DC)プラズマジェット、すなわちいわゆる"プラズマ噴霧銃"を使用する。プラズマジェット成長では通常O₂は少量には使用されないけれども、原料の気体からのまたは室内の空気の移動によるO₂の混入は、本発明によるプラズマジェット成長における乱流の効果を高めるとともに改良された品質のダイヤモンドを提供する。

RFプラズマジェットを用いるための装置が、図7に示されている。この装置は、燃焼火炎を用いるための装置と似ているが、燃焼火炎ノズルの代りに水晶管が好ましい管40を含む。管40の周囲には、管40内の気体を助起して基台11上にダイヤモンドを成長させるプラズマ領域44を形成するRF波を発生するために、銅のRFコイル42が巻かれている。プラズマ領域44は管40の外側にあるように示されているが、実際には、プラズマ領域はRF管42の内部に延びている。温度測定装置124は、プラズマ領域44および基台の温度を監視するために使用される。

本発明の方法と組み合わせ使用できるように変形し得るかもしれないRFプラズマジェットによる製法の詳細な説明が、Matsumoto等の"Synthesis of diamond films in rf induction thermal plasma", Appl. Phys. Lett., 51(10),

1987年9月7日、およびM. A. Capelli等の"High Growth Rate Diamond Synthesis in a Large Area Atmospheric Pressure Inductively Coupled Plasma". 1990年11月のJ. Matls. Researchに掲載されたものの先行版に、記載されている。これらの文献の内容と開示はすべて、参照によりこの明細書に組み込まれている。

DCプラズマジェットを用いるための装置が、図8に示されている。この装置は、RFプラズマジェットを用いるための装置と似ているが、RF管42の代りに電極52を持ったノズル50を含む。電極52は電線（図示されていない）に接続され、ノズル50と反対の電圧がかけられる。そのため電極52とノズル50の間に放電が発生する。この放電は、ノズル50内の気体を励起し、蓋11上にダイヤモンドを成長させるプラズマ領域54を形成させる。一般的には、DCプラズマジェット装置用のノズル50の直径は、燃焼火炎装置用のノズルの直径よりも大きい。

本発明の方法と組み合わせて使用できるように変形し得るかもしれないDCプラズマジェットによる製法の詳細な説明が、先に引用したOhtake等の論文、およびKlocek等の"CVD diamond growth by dc plasma torch", S

PIE Proceedings Vol. 1326,

1990に記載されている。そしてこれらの文献の内容と開示はすべて、参照によりこの明細書に組み込まれている。

乱流は、粗らした表面を持つ気体流路を使用することにより、または気体のどれかを供給する気体流路内に金属を置くことにより、複数の気流をそれらが乱流をひき起こすように相互作用するように向きづけることによっても、発生させることができる。

乱流火炎を発生させるために用いることができるであろうもう1つの技術は、予混合モードまたは拡散モードのどちらかで動作させられる線形バーナーを、十分に大きなレイノルズ数で使用することである。線形バーナーは、長方形または細長い火炎の横断面を持ち、連続成長工程のために便利である。そのようなバーナーは通常微小管型である。拡散火炎の場合には、燃料と酸化剤は、通常、部分的なすすの発生を防ぐために、アルゴンのような希ガスで薄められる。

本発明の方法はいろいろな圧力のもとで行うことができるが、ダイヤモンドの燃焼火炎成長またはプラズマ成長は低圧室内で行うのが好ましい。CVDは、大気圧に近いまたは大気圧以下の量で行うのが好ましい。なぜなら、低い圧力はダイヤモンドを成長させるのに適するプラズマ領域または燃焼領域の大きさを拡大させるからであり、また低圧室は成長環境から塵埃を排除すること

を可能にするからである。本発明の方法において使用される基台は、低圧CVDによる合成のために従来から使用されている物質のどれでもよい。基台の具体的な例としては、Siウエーハ、焼結SiC、粒状SiC、SiN、W、WC、Mo、TiC、TiN、サーメット、超硬特殊工具鋼、特殊工具鋼、高速度鋼、および天然または合成ダイヤモンドなどの、成形された品目が挙げられる。

基台の大きな面積に被膜を形成するために、反応した乱流気体を固定された基台の表面上を通過させてもよいし、基台を定位位置の反応性の乱流気体流の上を通過させてもよい。

好ましくは、基台を約300-1700°Cの温度に保持する。最も好ましくは、700-1100°Cに保持した基台上にダイヤモンドの膜を成長させる。この範囲の温度では、ダイヤモンドの表面は、水素で終わっている。黒鉛の核生成を防ぐことができるならば、さらに高い温度（例えば1100-1700°C）において、Au-Teのろう付け被膜上およびダイヤモンドの種結晶上にダイヤモンドの成長が観察できる。ダイヤモンド上にダイヤモンドを成長させることができる温度の上限は、水素の脱離とダイヤモンド結晶の安定性により決まり、もし十分な水素のフラックスが利用できるなら、1700°Cを超えてであろう。

図1の装置を用いて乱流火炎中で成長させられたダイ

ヤモンドの膜のラマンスペクトルを図3に示した。このスペクトルには、特徴のない蛍光バックグラウンドと、1332 cm⁻¹にダイヤモンドに起因する非常に鋭いピークがある。比較のために、700-1200°Cの範囲の温度で層状の炭素-アセチレン炎中で成長させられた5つのサンプルのラマンスペクトルを図4に示した。殆んどどの温度において、アモルファスの炭素に起因するピーク（1500 cm⁻¹あたりの幅の広いピーク）と、それよりも高い温度における黒鉛に起因するピーク（1350 cm⁻¹および1580 cm⁻¹におけるピーク）の存在に注意すべきである。またすべての温度において、高い蛍光バックグラウンドが観察される。さらに比較のために、天然形の1b形のダイヤモンド（100-1000 ppmレベルの窒素）のラマンスペクトルを図5に、また11a形のダイヤモンド（窒素を含まない）のラマンスペクトルを図6に示した。

本発明を説明したので、次に例により、本発明を実施するのにわかっている最適なモードを含む本発明の特別の適用を説明する。これらの例は、この出願に記載された発明の範囲を限定することを意図したものではない。

実施例

炭素の成長のために使用された装置は、気体質量流量制御システムを通して気体を供給され、市販の炭素-アセチレンろう付けトーチと、水で冷却される銅の基台支持台から構成された。成長の間の基台の温度を監視す

るために、2色赤外線計(2.2 μ mと2.4 μ mの赤外放射 測定する)が使用された。これらの要素の配置は、図1に示されている。

供給源気体として、気体高純度の酸素(99.99%)とアセチレン(99.9%)が使用された。アセチレンは、残留アセトンを除くために、活性炭のトラップを通された。成長のために、アセチレンの流量に対する酸素の流量の比(R_1)は、ほぼ1.0-1.1に、比較的一定に保たれた。 R_1 は小さなアセチレン羽状部が第1次火炎前面を越えるように選択された。 R_1 の正確な値は、使用しているトーチ内での混合の効率、室内の空気の混入、および質量流量制御装置において使用される気体の補正係数に依存する。予め混合された酸素-アセチレンの火炎が、#4のろう付け火口(管径1.85mm)で発生された。酸素/アセチレンの流量の比はほぼ1.1に一定に保たれた。また全流量は5-20slmの範囲で変えられた。5slmでは、火炎はいくらか層流の内筒状であった。4番火口にたいしては、全流量が10slmへと増大するにつれて火炎の前面が広がり、20slmでは火炎の前面の前面が丸くなり非常に幅が広がった。

酸素とアセチレンの混合気の粘度は、Wilke, J. Chem. Phys. 18, 517 (1950)の半経験式で計算された。温度が500Kで、酸素:アセチレンの混合比が1:1であるとみなすと、火炎に近

いトーチ内での気体の粘度は、 2.2×10^{-4} gm. cm/sと見積られる。5, 10, 20slmに対応する状態にたいしては、レイノルズ数はそれぞれ1600, 2800, 8600と計算された。

$T_1=900^\circ\text{C}$ において成長させられた多結晶ダイヤモンド膜のラマンスペクトルが、先に説明した図3に示されている。乱流火炎中で通常の条件のもとで成長された結晶は、しばしば、光学顕微鏡で個々の結晶を通してMoの基台を見ることができるとは透明である。また薄膜は白みがかった色をしており、それを通してガラスの印刷物も読めるほど透明である。全断面電子顕微鏡写真(図9)は、膜の表面が、結晶面上に非常に小さな2次核生成を持つ、面がよく形成された双晶子から形成されていることを示している。

乱流火炎中で合成されたダイヤモンド膜のUV(紫外線)、可視光線、NIR(近赤外線)にたいする半球透過率が、図10に示されている。UV、可視、NIRの全体にたいする高い透過率に注意されたい。膜の厚みが平滑な基台側の面に比べて、僅かに高い透過率を持つことが以前に観察されており、内部反射の全体的な効果のためであるとされている。

本発明により製造された合成ダイヤモンドのFWHMはまだ決定されていないが、本発明により製造されたダイヤモンドは天然のダイヤモンドのFWHM(2.2 cm^{-1})に近い、例えば、4 cm^{-1} より小さい、代表的に

は3.7 cm^{-1} より小さい、そしておそらく3.5 cm^{-1} または3 cm^{-1} よりも小さいFWHMを持つ。また、本発明による微結晶は、顕微鏡的に透明であり、また本質的に透明である。さらに、本発明の方法を用いて、肉眼で見える結晶を造ることも可能であろう。

本発明はその代表的な実施例について説明されているが、本発明の範囲と精神から逸脱することなく、これらの実施例の変形または変更が可能であることは、この分野の専門家には理解されるであろう。

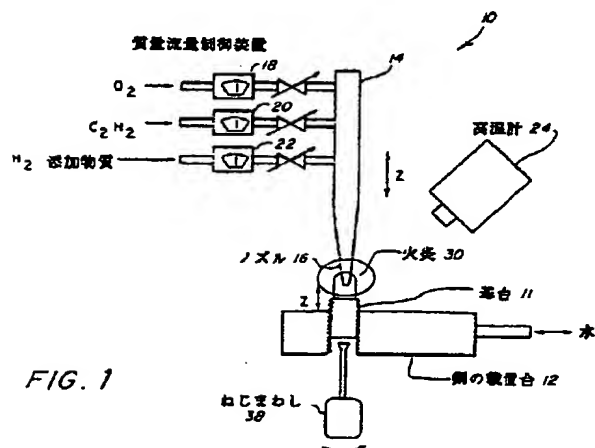


FIG. 1



FIG. 1A

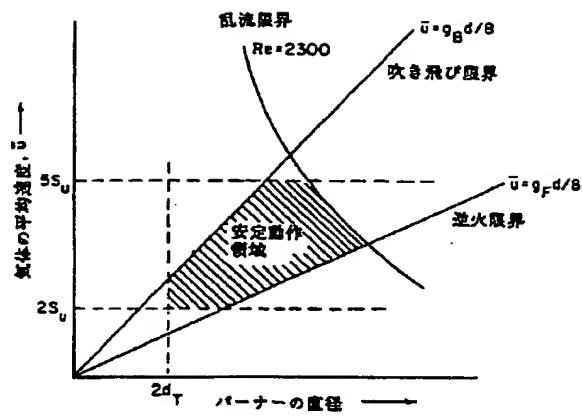


FIG. 2

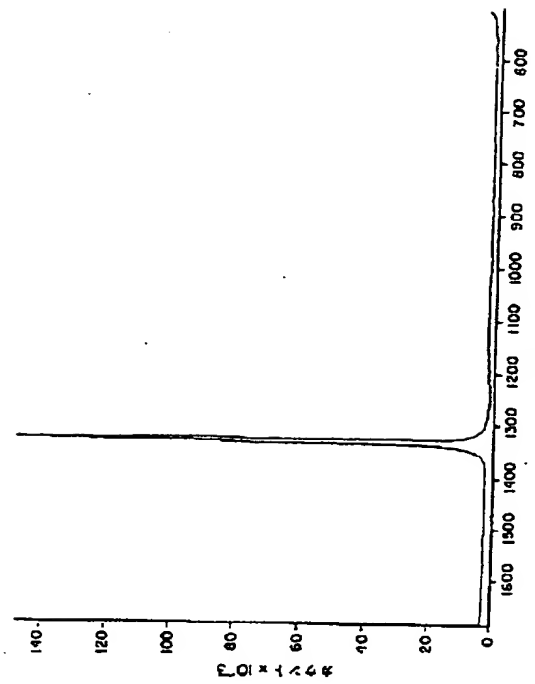


FIG. 3

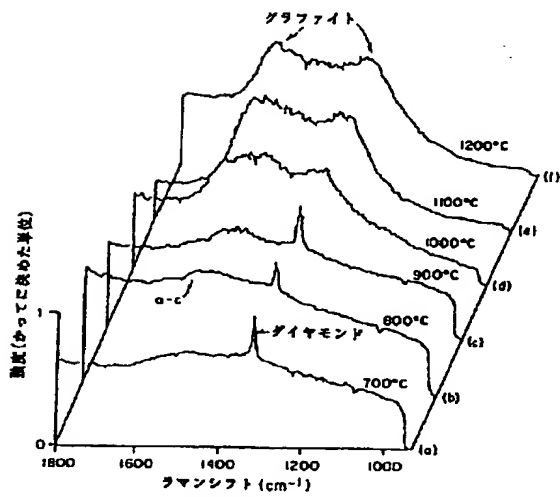


FIG. 4

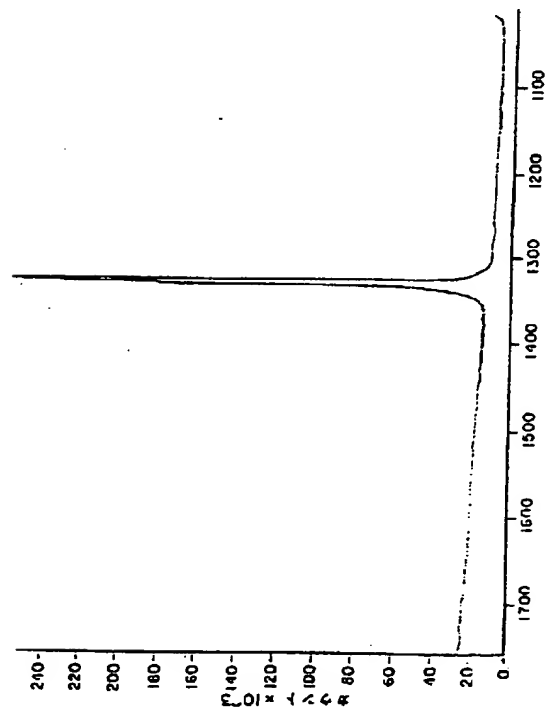
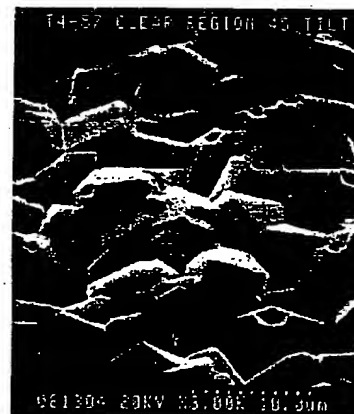
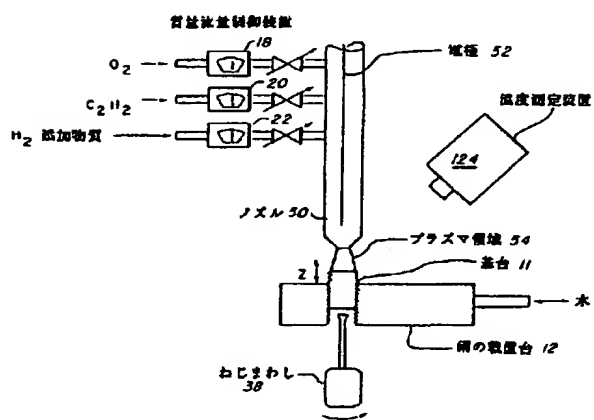
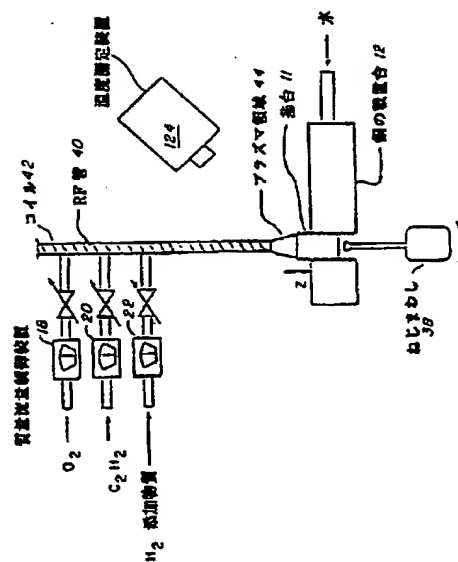
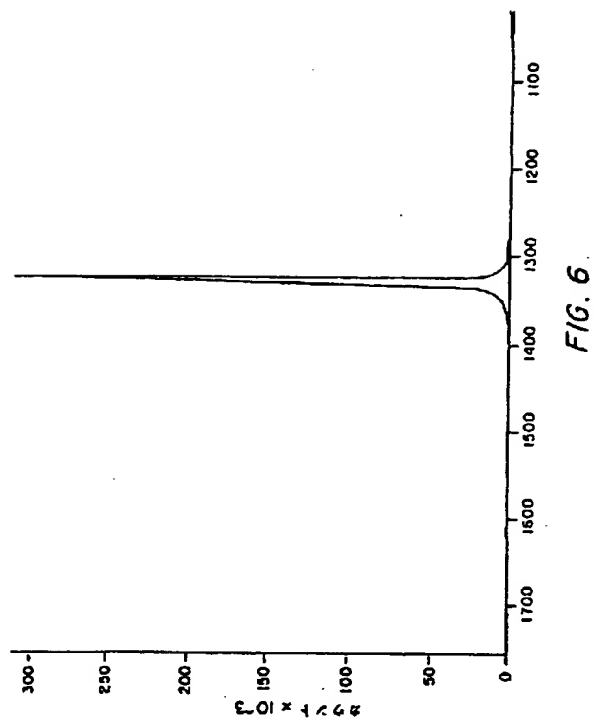
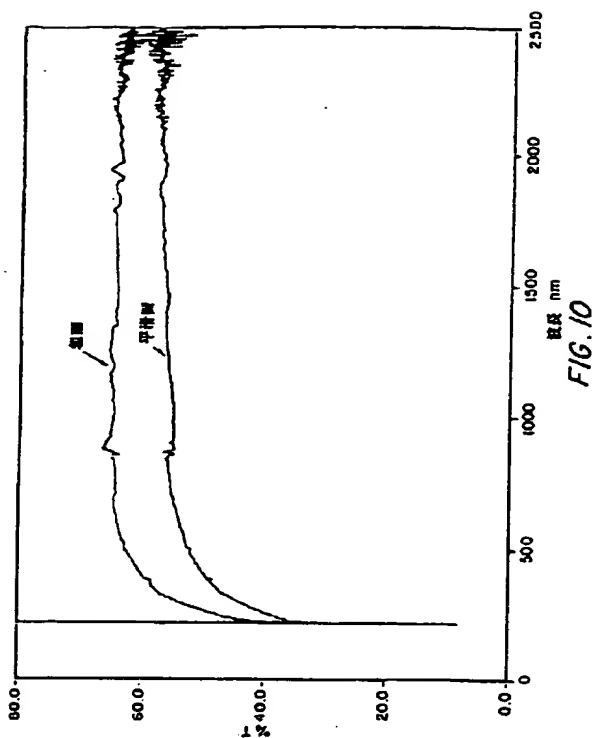


FIG. 5





請求の範囲

1. 気体の炭素源と気体の水素源を一緒に流して、少なくとも部分的に乱流する混合気を形成すること；

少なくとも部分的に乱流する混合気を動かし、少なくとも部分的に乱流する反応性の物質を形成すること；

前記反応性の物質の少なくとも部分的に乱流する気流を反応させて、少なくとも部分的に乱流する析出物質の気流を形成すること；

前記析出物質の前記少なくとも部分的に乱流する気流の温度とは独立に前記基台を冷却する手段を含む支台にダイヤモンドの成長のための基台を支持すること、

前記支持された基台を、前記析出物質の少なくとも部分的に乱流する気流内に置くこと；および

基台をダイヤモンドの析出のための温度に保持し、それによって基台上へのダイヤモンドの析出を誘発すること；

ただし少なくとも部分的に乱流する流れは、乱流状態または遷移領域の流れの状態にある流れであると定義される

を含むダイヤモンドを合成するための方法。

2. 反応性の物質中の気流が少なくとも約1200のレイノルズ数を持つ請求項1に記載の方法。

3. 反応性の物質中の気流が少なくとも約2200のレイノルズ数を持つ請求項1に記載の方法。

補正書の翻訳文提出書
(特許法184条の7第1項)

平成5年 3月24日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 PCT/US91/06787

2. 発明の名称 乱流および遷移領域の流れの状態における火炎またはプラズマによるダイヤモンドの合成

3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国 20375-5000

ワシントン ディーシー

ネイヴァル リサーチ ラボラトリー (番地なし)

名 称 アメリカ合衆国

4. 代理人

住 所 〒105 東京都港区虎の門1丁目2番3号

虎の門第1ビル5階

電話 03 (3504) 3075 (代)

氏 名 弁護士 (8380) 三 野 秀 和

5. 補正書の提出年月日 1992年3月10日

6. 添付書類の目録

(i) 補正書の翻訳文

1通

4. さらに炭素源および水素源と共に酸化物質を流し少なくとも部分的に乱流する混合気を形成すること、および反応性の物質が、バーナー内に少なくとも部分的に乱流する混合気を流すことによって形成される少なくとも部分的に乱流する燃焼火炎を含み、前記ダイヤモンドの析出はおよそ大気圧でなされる請求項1に記載の方法。

5. 少なくとも部分的に乱流する燃焼火炎が、基台のところに約1から約10 μ mの厚さの境界層を持つ請求項4に記載の方法。

6. 少なくとも部分的に乱流する燃焼火炎が、粒散炎であり、バーナーの表面における炭素源と酸化物質の混合により制御される請求項4に記載の方法。

7. 少なくとも部分的に乱流する燃焼火炎が、微小管バーナー、フリット栓バーナーおよび多孔栓バーナーからなるグループから選択された平坦炎バーナーによって生成される請求項4に記載の方法。

8. 炭素源および酸化物質が複数の相互作用する気流内で少なくとも部分的に乱流する混合気になり、この少なくとも部分的に乱流する混合気が気流を互いに向きづけることによって形成される請求項4に記載の方法。

9. 炭素源および酸化物質が供給されて気流内で少なくとも部分的に乱流する混合気になり、この気流が粗らされた表面を通ることにより少なくとも部分的に乱流する燃焼火炎内の乱流を生じさせる請求項4に記載の方法。

10. 炭素源材料および酸化物質が混合されて単一の混

合気流になり、この混合気流を金網を通過させることにより少なくとも部分的に乱流する混合気が形成される請求項4に記載の方法。

11. 少なくとも部分的に乱流する混合気が、少なくとも部分的に乱流する反応性の物質を形成するために、直流のプラズマジェットにより励起され、前記析出はおおよそ大気圧でなされる請求項1に記載の方法。

12. 炭素源および水素源が気流内で少なくとも部分的に乱流する混合気になり、この少なくとも部分的に乱流する混合気が炭素源および水素源の流れを相互作用させ乱流を生じさせるように配向することにより形成される請求項11に記載の方法。

13. 炭素源および水素源が気流内で少なくとも部分的に乱流する混合気になり、この気流が粗らされた表面を流ることにより少なくとも部分的に乱流する混合気内で乱流を生じさせる請求項11に記載の方法。

14. 炭素源および水素源が気流内で少なくとも部分的に乱流する混合気になり、この気流が金網を流ることにより少なくとも部分的に乱流する混合気内で乱流を生じさせる請求項11に記載の方法。

15. 少なくとも部分的に乱流する混合気が、少なくとも部分的に乱流する反応性の物質を形成するために、直流のプラズマジェットにより励起され、前記析出はおおよそ大気圧でなされる請求項1に記載の方法。

16. 炭素源および水素源が気流内で少なくとも部分的

に乱流する混合気になり、この少なくとも部分的に乱流する混合気が流れを相互作用させ乱流を生じさせるように配向することにより形成され 請求項15に記載の方法。

17. 炭素源および水素源が気流内で少なくとも部分的に乱流する混合気になり、この気流が粗らされた表面を流ることにより少なくとも部分的に乱流する混合気内で乱流を生じさせる請求項15に記載の方法。

18. 炭素源および水素源が少なくとも部分的に乱流する混合気の気流にされ、この気流が金網を流ることにより少なくとも部分的に乱流する混合気の乱流を生じさせる請求項15に記載の方法。

19. 基台がダイヤモンドの結晶を含み、この基台が約300°Cと1700°Cの間の温度に保持される請求項1に記載の方法。

20. 炭素源が同位元素¹³Cの割合を高めた炭化水素である請求項19に記載の方法。

21. 基台がダイヤモンドの表面が水素で終ったままに保たれる温度に保持される請求項1に記載の方法。

23. 本質的に透明であり、FWHM (Full Width at Half Maximum) が3.7 cm⁻¹よりも小さい合成ダイヤモンド。

24. 請求項4により製造されたダイヤモンド。

25. 請求項11により製造されたダイヤモンド。

26. 請求項15により製造されたダイヤモンド。

27. 請求項19により製造されたダイヤモンド。

28. 本質的に透明でありFWHMが3.7よりも小さい合成ダイヤモンド。

29. 本質的に透明でありFWHMが3.5 cm⁻¹よりも小さい合成ダイヤモンド。

国際調査報告

INTERNATIONAL PATENT COOPERATION T. CLASSIFICATION BY EXAMINER: 4. 199493 (Lansano) 22 August 1989, see column 21, lines 46-66. IPC(5): C01B 31/06, C23C 16/26 US 4,911,713 A2, 6/27/249 6. FULLY SEARCHED	
Examiner's Name US	Examiner's Address 623/249 627/249
Documents considered to be relevant:	
X, Y US, A, 4,958,590 (Goforth) 25 September 1990, see column 1, lines 5-12. Y US, A, 4,191,713 (Helson et al.) 4 March 1980, see column 1, lines 33-43. X Harsorn et al. "Diamond Synthesis Using an Oxygen-Acetylene Torch" Materials Letters, Vol. 7, No. 7, pp. 289-292, December 1988. X Hirose et al. "The Synthesis of High Quality Diamond in Combustion" pp 90-92. A EP, A 0,298,306 (Kurihara et al.), 12 October 1988, see entire document. A JP, A, 1,164,795 (Fujitsu LTD) 28 June 1989, see abstract	1-3, 11-12, 15, 16, 23, 25, 26 2-3, 11-19, 21-28 21 23-27 23-28 All All
1. Document classified as prior art: (a) Document published before the date of filing of the application; (b) Document published on or after the date of filing of the application but before the date of publication of the application; (c) Document published on or after the date of publication of the application but before the date of the search report; (d) Document published on or after the date of the search report but before the date of the international search report; (e) Document published on or after the date of the international search report but before the date of the international publication; (f) Document published on or after the date of the international publication but before the date of the international search report; (g) Document published on or after the date of the international search report but before the date of the international publication; (h) Document published on or after the date of the international publication but before the date of the international search report; (i) Document published on or after the date of the international search report but before the date of the international publication; (j) Document published on or after the date of the international publication but before the date of the international search report; (k) Document published on or after the date of the international search report but before the date of the international publication; (l) Document published on or after the date of the international publication but before the date of the international search report; (m) Document published on or after the date of the international search report but before the date of the international publication; (n) Document published on or after the date of the international publication but before the date of the international search report; (o) Document published on or after the date of the international search report but before the date of the international publication; (p) Document published on or after the date of the international publication but before the date of the international search report; (q) Document published on or after the date of the international search report but before the date of the international publication; (r) Document published on or after the date of the international publication but before the date of the international search report; (s) Document published on or after the date of the international search report but before the date of the international publication; (t) Document published on or after the date of the international publication but before the date of the international search report; (u) Document published on or after the date of the international search report but before the date of the international publication; (v) Document published on or after the date of the international publication but before the date of the international search report; (w) Document published on or after the date of the international search report but before the date of the international publication; (x) Document published on or after the date of the international publication but before the date of the international search report; (y) Document published on or after the date of the international search report but before the date of the international publication; (z) Document published on or after the date of the international publication but before the date of the international search report.	
2. Date of filing of the application: 13 JAN 1992 3. Date of the international search report: 13 JAN 1992 4. Date of the international publication: 13 JAN 1992 5. Date of the international search report: 13 JAN 1992 6. Date of the international publication: 13 JAN 1992 7. Date of the international search report: 13 JAN 1992 8. Date of the international publication: 13 JAN 1992 9. Date of the international search report: 13 JAN 1992 10. Date of the international publication: 13 JAN 1992 11. Date of the international search report: 13 JAN 1992 12. Date of the international publication: 13 JAN 1992 13. Date of the international search report: 13 JAN 1992 14. Date of the international publication: 13 JAN 1992 15. Date of the international search report: 13 JAN 1992 16. Date of the international publication: 13 JAN 1992 17. Date of the international search report: 13 JAN 1992 18. Date of the international publication: 13 JAN 1992 19. Date of the international search report: 13 JAN 1992 20. Date of the international publication: 13 JAN 1992 21. Date of the international search report: 13 JAN 1992 22. Date of the international publication: 13 JAN 1992 23. Date of the international search report: 13 JAN 1992 24. Date of the international publication: 13 JAN 1992 25. Date of the international search report: 13 JAN 1992 26. Date of the international publication: 13 JAN 1992 27. Date of the international search report: 13 JAN 1992 28. Date of the international publication: 13 JAN 1992 29. Date of the international search report: 13 JAN 1992 30. Date of the international publication: 13 JAN 1992 31. Date of the international search report: 13 JAN 1992 32. Date of the international publication: 13 JAN 1992 33. Date of the international search report: 13 JAN 1992 34. Date of the international publication: 13 JAN 1992 35. Date of the international search report: 13 JAN 1992 36. Date of the international publication: 13 JAN 1992 37. Date of the international search report: 13 JAN 1992 38. Date of the international publication: 13 JAN 1992 39. Date of the international search report: 13 JAN 1992 40. Date of the international publication: 13 JAN 1992 41. Date of the international search report: 13 JAN 1992 42. Date of the international publication: 13 JAN 1992 43. Date of the international search report: 13 JAN 1992 44. Date of the international publication: 13 JAN 1992 45. Date of the international search report: 13 JAN 1992 46. Date of the international publication: 13 JAN 1992 47. Date of the international search report: 13 JAN 1992 48. Date of the international publication: 13 JAN 1992 49. Date of the international search report: 13 JAN 1992 50. Date of the international publication: 13 JAN 1992 51. Date of the international search report: 13 JAN 1992 52. Date of the international publication: 13 JAN 1992 53. Date of the international search report: 13 JAN 1992 54. Date of the international publication: 13 JAN 1992 55. Date of the international search report: 13 JAN 1992 56. Date of the international publication: 13 JAN 1992 57. Date of the international search report: 13 JAN 1992 58. Date of the international publication: 13 JAN 1992 59. Date of the international search report: 13 JAN 1992 60. Date of the international publication: 13 JAN 1992 61. Date of the international search report: 13 JAN 1992 62. Date of the international publication: 13 JAN 1992 63. Date of the international search report: 13 JAN 1992 64. Date of the international publication: 13 JAN 1992 65. Date of the international search report: 13 JAN 1992 66. Date of the international publication: 13 JAN 1992 67. Date of the international search report: 13 JAN 1992 68. Date of the international publication: 13 JAN 1992 69. Date of the international search report: 13 JAN 1992 70. Date of the international publication: 13 JAN 1992 71. Date of the international search report: 13 JAN 1992 72. Date of the international publication: 13 JAN 1992 73. Date of the international search report: 13 JAN 1992 74. Date of the international publication: 13 JAN 1992 75. Date of the international search report: 13 JAN 1992 76. Date of the international publication: 13 JAN 1992 77. Date of the international search report: 13 JAN 1992 78. Date of the international publication: 13 JAN 1992 79. Date of the international search report: 13 JAN 1992 80. Date of the international publication: 13 JAN 1992 81. Date of the international search report: 13 JAN 1992 82. Date of the international publication: 13 JAN 1992 83. Date of the international search report: 13 JAN 1992 84. Date of the international publication: 13 JAN 1992 85. Date of the international search report: 13 JAN 1992 86. Date of the international publication: 13 JAN 1992 87. Date of the international search report: 13 JAN 1992 88. Date of the international publication: 13 JAN 1992 89. Date of the international search report: 13 JAN 1992 90. Date of the international publication: 13 JAN 1992 91. Date of the international search report: 13 JAN 1992 92. Date of the international publication: 13 JAN 1992 93. Date of the international search report: 13 JAN 1992 94. Date of the international publication: 13 JAN 1992 95. Date of the international search report: 13 JAN 1992 96. Date of the international publication: 13 JAN 1992 97. Date of the international search report: 13 JAN 1992 98. Date of the international publication: 13 JAN 1992 99. Date of the international search report: 13 JAN 1992 100. Date of the international publication: 13 JAN 1992	